



Spectroscopic investigations of N-benzylideneanilines

著者	Akaba Ryoichi
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(A), no. 46, 1980. 1. 31
発行年	1980
URL	http://hdl.handle.net/2241/5769

氏 名 (本 籍)	あか ば りよう いち 赤 羽 良 一 (群馬県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 46 号
学 位 授 与 年 月 日	昭和 55 年 1 月 31 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化学研究科 化学専攻
学 位 論 文 題 目	Spectroscopic Investigations of N-Benzylideneanilines (N-ベンジリデン アニリン類のスペクトル的研究)
主 査	筑波大学教授 理学博士 徳 丸 克 己
副 査	筑波大学教授 理学博士 鐸 木 啓 三
副 査	筑波大学教授 理学博士 柿 澤 寛

論 文 の 要 旨

本論文は 6 章および付録より成る。第 1—3 章では、N-ベンジリデンアニリン類の立体構造、とくに窒素上のベンゼン環の炭素・窒素二重結合系分子平面からの振れ角に対する置換基の効果を明らかにし、また第 4—6 章では、多種多様にわたる置換基の核磁気共鳴の化学シフトに対する効果を上の立体構造の観点から解析、検討したものである。

第 1—3 章では N-ベンジリデンアニリンとその 4-ニトロ体ならびにそれぞれの 2-メチルおよび 2, 6-ジメチル誘導体の振れ角を各種のスペクトル法により定めることを試みたものである。第 1 章ではそれらの溶液中の電子吸収スペクトルを CNDO/S CI 法を用いて解析し、それらの電子構造および立体構造を推定した。第 2 章では上に扱った化合物の気相の光電子スペクトルを測定し、その解析をおこなった。第 3 章ではさらにこれらの化合物の ^1H および ^{13}C の核磁気共鳴吸収の測定と解析を行なった。

ここで取扱った一連の化合物の立体構造に関する結果は、第 1—3 章で論じた 3 種の方法のすべてにつき一致した結果を得、4-位のニトロ基の導入は 2, 6-ジメチル基の導入と同様に、振れ角の増大をもたらすことを明らかにした。

第 4—6 章では N-ベンジリデンアニリンの窒素上および炭素上のベンゼン環の双方に一連の置換基を導入し、そのイミドイル基の化学シフトに対する多重置換基効果を検討し、その立体構造との関連を明らかにしたものである。第 4 章ではイミドイル炭素の化学シフトに対する多重置換基効果を取扱った。とくに 4-ジメチルアミノ基または 4'-ニトロ基の存在下では、双方のベンゼン環

上の置換基間で電荷移動型相互作用が顕著となるため、それらの化学シフトはそれぞれの環上の置換基が単独に存在したとしたときの加成的効果からの偏りが大きく、振れ角の変化が著しいことを明らかにした。第5章ではイミドイル水素の化学シフトに関する置換基効果を論じ、とくに窒素上のベンゼン環上の一連の置換基は、通常とは異なる異常な効果を示すことを見出し、その原因がその置換基の電子受容性の増加に伴う振れ角の増大に帰因することを結論した。第6章ではイミドイル炭素 ^{13}C とそれに結合する水素との間の $^{13}\text{C}-\text{H}$ 結合定数に対する置換基効果を論じ、振れ角の増大により窒素上の非共有電子対の電子が窒素上のベンゼン環に流入することがこの結合定数の増加に寄与することを明らかにした。

審 査 の 要 旨

炭素・窒素二重結合系が化学およびその周辺の領域からそのさまざまな活性のために着目されるようになり、これについての基本的な研究の重要性が増している。本研究はこの分野の発展に寄与する一つの成果である。

著者はこの系の代表的な型式の化合物の一つであるN-ベンジリデンアニリンの立体構造、とくに窒素上のベンゼン環の振れ角におよぼす置換基の効果について、三種のスペクトル測定と電子状態の計算のすべてを総合した手法によりこの研究を推進し、顕著な成果を得た。さらにイミドイル基の化学シフトに対する双方のベンゼン環上の多重置換効果を検討し、測定値の加成値からの偏りに着目し、これを振れ角の変化と関連づけることに成功した。これらの成果は、いずれも著者の種々の方法の総合的活用と独創的な鋭い観察に基づくものである。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。